Ueber die Reductionsproducte der Phtalsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht von

Hermann Astié

aus Lausanne.

München 1888.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Ueber die Reductionsproducte der Phtalsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht von

Hermann Astié

aus Lausanne.

München 1888.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Meinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. von Baeyer, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstanden ist, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso fühle ich mich gedrungen, meinen verehrten früheren Lehrer, Herrn Professor Dr. Heinrich Brunner, für das rege Interesse, das er meinen Studien stets geschenkt, aufrichtigst zu danken.

Die nachfolgenden Untersuchungen über die Reductionsproducte der Phtalsäure schliessen sich an die grosse Arbeit über die Reductionsproducte der Terephtalsäure an, welche Herr Professor von Baeyer unternommen hat, um die Constitution des Benzols aufzuklären.

Als Herr Professor von Baeyer mir die Ausführung dieser Arbeit übertrug, erwartete er, dass das Studium der Hydrophtalsäure die aus dem Verhalten der Hydroterephtalsäuren gezogenen Folgerungen so weit ergänzen würde, dass daraus eine ausreichende Theorie des Benzols abgeleitet werden könnte. Diese Erwartung ist bis jetzt noch nicht in Erfüllung gegangen, weil es mir nicht möglich war, die zeitraubende und schwierige Arbeit bis zu Ende durchzuführen; indessen dürften die erhaltenen Resultate auch an und für sich als Beitrag zur Geschichte der Hydrophtalsäuren einiges Interesse verdienen.

Zunächst ist hervorzuheben, dass es mir nicht gelang eine Säure von den Eigenschaften der Hydrophtalsäure von Graebe und Born (Ann. 142, 330) zu erhalten, welche demnach wohl als ein Gemenge verschiedener Säuren zu betrachten sein dürfte. Ich habe bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Phtalsäure in der Kälte unter Einleitung von Kohlensäure eine einheitliche Dihydrophtalsäure erhalten, welche in der Wärme von Natriumamalgam in Tetrahydrophtalsäure übergeführt wird. Das Studium dieser

Tetrahydrosäure gestaltet sich indessen zu einer sehr schwierigen Aufgabe, da eine ganze Reihe isomerer Verbindungen existirt, deren Trennung wegen der geringen Verschiedenheit in den Löslichkeitsverhältnissen mühsam ist.

Dihydrophtalsäure.

Als ich anfing die Säure von Graebe und Born zu studiren, versuchte ich nach den von Herrn Professor von Baeyer bei der Bereitung der Dihydroterephtalsäure gemachten Erfahrungen zu arbeiten. Es gelang aber nicht; nach mehreren Tagen war immer viel Phtalsäure noch nicht reducirt. Dann habe ich nach den Angaben von Graebe und Born gearbeitet und erhielt auch nach vierzehn Tage Hydrophtalsäure, welche indessen an dem Verhalten des Hydrobromids als Tetrahydrosäure erkannt wurde. Nach zehn Tagen wird, wie Graebe und Born es beobachtet haben, die Reaktion sehr träge, und es ist sehr schwer, eine von Phtalsäure ganz freie Säure zu bekommen. Unter der Voraussetzung, dass nach zwei oder drei Tagen eine Dihydrosäure sich in der Flüssigkeit finden würde, habe ich die Reduction unterbrochen. So habe ich eine Säure isoliren können, die sehr schön krystallisirt und sich als eine Dihydrosäure erwies. Die Ausbeute war aber sehr schlecht, und neben dieser Säure und unveränderter Phtalsäure schienen noch andere Substanzen vorhanden zu sein. Nach mehreren vergeblichen Versuchen, eine Trennung durch die Salze auszuführen, habe ich versucht, durch Wechseln der Bedingungen mehr von der erwähnten Dihydrosäure zu bekommen. Wenn man das Natriumamalgam zu

einer Flüssigkeit, in welcher Phtalsäure suspendirt ist, zusetzt, erhält man vielleicht mehr Dihydrosäure, aber auch noch Nebenproducte und besonders ein in Wasser unlösliches, das vielleicht zu den Diphtalylsäuren von Graebe und Ador in naher Beziehung steht. Es bildete sich ungefähr bis 5 pCt. von dieser sehr leicht zu bekommenden schwer löslichen Substanz.

Nach vielen Versuchen habe ich beobachtet, dass die Reduction am besten vor sich geht, wenn man die Phtalsäure ganz mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Für 5 g Phtalsäureanhydrid sind 10 g krystallisirte Soda nöthig; dieses Gemisch habe ich in 35 g Wasser gelöst. Diese Verhältnisse entsprechen denjenigen von Graebe und Born; sie nahmen aber nur die halbe Menge krystallisirte Soda, um das saure Natriumsalz zu bilden. In mehreren Fällen habe ich mehr krystallisirte Soda genommen, die Lösung war deutlich alkalisch; die Reduction schien unter diesen Bedingungen nicht erschwert zu sein. Als ich sah, dass kohlensaures Natron nicht schädlich war, kam ich darauf, die durch Bildung von Aetznatron stark alkalisch gewordene Flüssigkeit von Zeit zu Zeit durch einen Kohlensäurestrom abzustumpfen und so womöglich die Reduction zu erleichtern. Beim ersten Versuch hat sich diese Vermuthung bestätigt, und nach fünf Tagen habe ich eine vollständige Reduction beobachten können. Die Ausbeute an Dihydrosäure war auch viel besser. Bei einem zweiten Versuch habe ich sogleich 60 g Phtalsäureanhydrid genommen, mit der berechneten Menge krystallisirter Soda in 420 g Wasser gelöst. Ich habe dann dreiprocentiges Natriumamalgam in grossen Stücken zugesetzt, in Portionen von 500 g auf einmal. Nach einigen Stunden fing ich an Kohlensäure durchzuleiten und jeden Morgen wieder, um die Flüssigkeit fast frei von Natronlauge zu behalten.

Wenn kohlensaures Natron auskrystallisirt, so schadet das nicht; ich setzte jeden Tag ein wenig Wasser zu, um die Flüssigkeit leichter beweglich zu halten. Nach vier bis fünf Tagen war die ganze Phtalsäure reducirt und ich hatte dazu nur 1300 g dreiprocentiges Natriumamalgam gebraucht. Um zu erkennen, ob keine Phtalsäure mehr vorhanden war, habe ich die Reaction benützt, die schon von Graebe und Born angegeben wurde. Sie gründet sich auf die Schwerlöslichkeit des Bleisalzes der Phtalsäure in verdünnter Essigsäure. Die Bleisalze der Hydrophtalsäuren sind alle leicht in sehr verdünnter Essigsäure löslich. Diese Reaction machte ich am Anfang einfach so, dass ich einige Tropfen von der Flüssigkeit mit Wasser verdünnte, einen oder zwei Tropfen essigsaures Blei zusetzte und dann einen oder zwei Tropfen Essigsäure. Aber so kann man leicht eine vollständig klare Lösung bekommen, auch wenn Phtalsäure noch vorhanden ist. Phtalsaures Blei ist nämlich leichter löslich in essigsaurem Natron als in sehr verdünnter Essigsäure. Die Reaction ist aber sehr empfindlich, wenn man drei bis vier Tropfen der stark alkalischen Flüssigkeit mit vier bis fünf Tropfen verdünnter Schwefelsäure ansäuert und mit einem Cubikcentimeter Aether extrahirt. Das Extract löst man in vier bis fünf Tropfen Wasser und versetzt mit einem Tropfen Bleiacetat. Es entsteht ein voluminöser Niederschlag, wenn man in den richtigen Verhältnissen gearbeitet hat, und zwei Tropfen Essigsäure genügen, um alles in Lösung zu bringen, wenn keine Phtalsäure mehr vorhanden ist. Phtalsaures Blei ist in viel verdünnter Essigsäure löslich, und mehr als zwei Tropfen Essigsäure sind deswegen zu vermeiden. Wenn die Lösung ganz klar bleibt, dann können nur Spuren von Phtalsäure nicht reducirt sein.

Wenn keine Phtalsäure nachweisbar ist, wird die

stark alkalische Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt und mit concentrirter Salzsäure versetzt, bis eine schwach saure Reaction hervortritt. Man lässt nun einige Zeit stehen und filtrirt dann; aus dem Filtrat wird die Säure mit überschüssiger Salzsäure frei gemacht. Nach einigen Stunden Stehen filtrirt man die Säure mit der Saugpumpe.

Die Ausbeute war bei dieser Operation fast quantitativ. Aus 60 g Phtalsäureanhydrid bekam ich direct 50 g von der reinen Dihydrophtalsäure; in der Mutterlauge konnte ich nur sehr wenig von einer anderen Substanz nachweisen. Die rohe mit Salzsäure gefällte und abfiltrirte Säure wird in der gerade nöthigen Menge Wasser gelöst. Man setzt dann noch halb soviel heisses Wasser zu und filtrirt durch Baumwolle. Die Säure fängt sogleich an zu krystallisiren. Wenn schon ziemlich viel krystallisirt hat, filtrirt man, so lange die Lösung noch heiss ist, noch einmal und lässt über Nacht krystallisiren. Der erste Theil ist ganz reine Dihydrosäure; wenn der zweite Theil ganz glänzende Kryställchen gibt, dann ist er auch rein. Die geringste Verunreinigung macht die Krystalle trüb und dann kann man sie nur durch öfteres Umkrystallisiren reinigen. In der Mutterlauge bleibt noch ziemlich viel von der Dihydrosäure, die bei Gegenwart von anderen Substanzen in Wasser viel leichter löslich ist als in reinem Zustand.

In der ersten salzsauren Mutterlauge bleibt nicht genug, um sie zu bewahren. Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation habe ich mit Ammoniak neutralisirt und mit ziemlich viel Chlorcalciumlösung versetzt. Beim Erhitzen scheidet sich ein Calciumsalz ab, das fast reiner dihydrophtalsaurer Kalk ist. Man filtrirt und dampft weiter ab und kann so verschiedene Fractionen machen, die mehr oder weniger rein sind.

Man kann aber keine andere einheitliche Säure aus denselben isoliren. Die Säure aus dem ersten Kalksalze kann, wenn der Schmelzpunkt stimmt, mit den ersten Theilen der Dihydrosäure gemischt werden.

Die Dihydrophtalsäure krystallisirt aus Wasser in schönen glänzenden Krystallen; sie ist ziemlich schwer löslich in diesem Lösungsmittel. Eine Löslichkeitsbestimmung hat folgende Zahlen gegeben:

100 Theile Wasser lösen bei ungefähr 20° 0.48 Theile Säure, oder 1 Theil Säure verlangt 208.33 Theile Wasser, um sich zu lösen.

Unter denselben Bedingungen lösen sich 0.59 Theile Phtalsäure in 100 Theilen Wasser oder 1 Theil Säure verlangt 169.49 Wasser, um sich zu lösen.

Gräbe und Born haben für ihre Dihydrosäure angegeben, dass 100 Theile kaltes Wasser 0.98 Theile Säure lösen.

Nach Graebe lösen 100 Theile Wasser von 14° 0.54 Theile Phtalsäre.

Die Dihydrophtalsäure löst sich ziemlich schwer in Aether, sehr schwer in Chloroform und Benzol, leicht in Aethylalkohol, Methylalkohol und Aceton.

Die reine Säure schmilzt bei 215°, wenn man für die Phtalsäure den Schmelzpunkt 198° annimmt.*)

Die Substanz mit Kupferoxyd verbrannt hat folgende Zahlen gegeben:

---

*) Sämmtliche Schmelzpunkte wurden unter denselben Bedingungen ausgeführt. Die Säuren schmelzen nämlich nicht scharf, sie zersetzen sich zum Theil und man muss sie deswegen ziemlich rasch erhitzen, um vergleichbare Schmelzpunkte zu bekommen. Ich habe dann die Phtalsäure in derselben Weise erhitzt und den Schmelzpunkt 198° gefunden, anstatt 184°, welcher von Graebe angegeben ist. Alle in dieser Arbeit angegebenen Schmelzpunkte zeigen den Punkt, wo die Säure vollständig geschmolzen ist. Die Körper fangen fast alle 5° unter den angegebenen Zahlen zu erweichen an.

1) 0.1814 g Substanz gaben 0.3794 g CO_2 und 0.0821 g H_2O.
2) 0.1743 g Substanz gaben 0.3665 g CO_2 und 0.0787 g H_2O.
3) 0.1921 g Substanz gaben 0.4012 g CO_2 und 0.0879 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_4$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	57.14	57.04	57.38	56.95 pCt.
H	4.76	5.02	5.01	5.08 „

Da die krystallographischen Untersuchungen bei diesen schwer rein zu bekommenden Säuren von grossem Werth war, hat Herr Dr. Muthmann die Güte gehabt, die gut krystallisirenden zu messen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Mit seiner Zustimmung werde ich nur kurze Notizen mittheilen; die genaueren Daten werden später in der Zeitschrift für Krystallographie ausführlich veröffentlicht werden.*)

Herr Dr. Muthmann theilt mir, was die Dihydrophtalsäure anbetrifft, Folgendes mit: „Dihydrophtal-

*) Um die Verwandtschaft zwischen Phtalsäure und ihren Reductionsproducten zu ermitteln, hat Herr Dr. Muthmann auch die Phtalsäure untersucht, und da seine Messungen mit den früheren Angaben für diese Säure nicht übereinstimmen, theilt er mir Folgendes mit:

„Phtalsäure. Scheibler (Ber. I. 125) gibt an, dass dieselbe rhombisch krystallisirt; die von mir erhaltenen Krystalle waren monosymmetrisch. Die flächenreichsten wurden aus Essigäther erhalten; dieselben zeigten die Formen $\{110\}\ \infty P$; $\{011\}\ \breve{P}\infty$; $\{010\}\ \infty \breve{P}\ \infty$; $\{\bar{1}12\} + {}^1/_2\ P$; $\{\bar{1}14\} + {}^1/_4\ P$ und $\{\bar{1}16\} + {}^1/_6\ P$. Aus den an diesen Krystallen gefundenen Winkeln berechnen sich folgende Constanten:

$$a : b : c = 0.353 : 1 : 1.427;\ \beta = 65^0\,0.$$

Die aus andern Lösungsmitteln erhaltenen Krystalle haben meist einen andern Habitus; aus heissem Wasser erhält man Tafeln nach der Symmetrieebene, welche rhombischen Formen täuschend ähnlich sehen, jedoch dem monosymmetrischen System angehören, wie die optische Untersuchung zeigte. Näheres wird später in der Zeitschrift für Krystallographie mitgetheilt werden."

säure, meist sehr flächenreiche Krystalle, welche dem asymmetrischen System angehören. Die vorherrschende Fläche, nach der die Kryställchen tafelförmig ausgebildet sind, wurde als $\{010\}$ genommen; ausserdem treten noch 6 Formen auf: $\{110\} \infty P_1^1$; $\{1\bar{1}0\} \infty {}_1P$; $\{011\}\ {}_1\breve{P}^1\ \infty$; $\{0\bar{1}1\}\ {}^1\breve{P}_1\ \infty$; $\{001\}\ 0P$ und $\{\bar{1}01\}\ {}_1P_1\ \infty$ Da die Flächen an den bis jetzt erhaltenen Krystallen nicht besonders gut waren, so konnten nur approximative Winkelwerthe erhalten werden, die indessen zum Identificiren der Substanz vollkommen ausreichen:

$(010):(110) = 55^0\,30'$; $(110):(1\bar{1}0) = 64^0\,15'$;
$(010):(011) = 58^0\,30'$; $(011):(001) = 21^3/_4{}^0$;
$(001):(0\bar{1}0) = 100^0$; $(110):(001) = 67^3/_4{}^0$;
$(110):(011) = 57^1/_4{}^0$; $(1\bar{1}0):(011) = 90^0\,30'$.“

Gegen Kaliumpermanganat verhält sich die Dihydrophtalsäre mit kohlensaurem Natron neutralisirt ebenso wie die Dihydroterephtalsäure. Die Permanganatlösung wird momentan entfärbt und es entsteht eine klare braune Lösung, die durch Stehen oder Erwärmen Manganhyperoxyd abscheidet. Wenn man einen Ueberschuss von Permanganat zugesetzt hat, kann man aus der mit schwefliger Säure entfärbten Flüssigkeit nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure gar nichts mehr mit Aether extrahiren. Die Säure ist also vollständig zerstört.

Die Wirkung von concentrirter Natronlauge bei der Reduction von Phtalsäure erkläre ich mir so, dass sie einerseits die Reduction von Phtalsäure verhindert und anderseits die weitere Reduction von Dihydrophtalsäure befördert. Ich habe beobachtet, dass man, wenn Kohlensäure nur am Ende der Reaction durchgeleitet wird, viel weniger reine Dihydrosäure bekommt, und dass eine beträchtliche Menge von einer anderen Säure gebildet wird, die ich aber nicht rein bekommen konnte.

Die Gegenwart von kohlensaurem Natron wirkt umgekehrt: Die Reduction von Phtalsäure geht leicht vor sich und die weitere Reduction von Dihydrophtalsäure wird verhindert. Die Reduction von Dihydrophtalsäure beim Durchleiten und Nichtdurchleiten von Kohlensäure hat diese Vermuthung bestätigt.

Dibromid der Dihydrophtalsäure.

Ich habe nach den Angaben von Baeyer (Berichte 19, 1810) gearbeitet. Auf kleine Uhrgläser bringt man ungefähr 0.5 g von der fein gepulverten Säure und lässt Bromdämpfe etwa 50 Stunden einwirken. Die Säure nimmt etwas mehr als die berechnete Menge Brom auf. Die gelbe Masse wird mit schwefliger Säure entfärbt; dann setzt man ein wenig Alkohol zu und erwärmt. Die Säure löst sich leicht in einem heissen Gemisch von Alkohol und Wasser und krystallisirt beim Erkalten.

Die so erhaltene Säure schmilzt bei 185° und ist ziemlich schwer löslich in heissem Wasser.

Diese Bromsäure kann nicht bei 100° getrocknet werden; es findet sonst eine Sublimation unter Zersetzung statt. Die Substanz verschwindet allmählig, aber enthält immer noch Brom.

Die Substanz über Schwefelsäure getrocknet gab folgende Zahlen bei der Analyse:

0.1951 g Substanz gaben 0.2229 g AgBr

Berechnet für $C_8H_8O_4Br_2$:	Gefunden:
Br 48.78	48.61 pCt.

Es ist also ein Dihydrosäuredibromid.

Das Verhalten dieser Säure gegen Kaliumpermanganat zeigt, dass sie noch eine doppelte Bindung enthält. Die Säure wird zerstört, aber wie bei allen diesen bromhaltigen Säuren wird Permanganat nicht so rasch entfärbt, wie bei den bromfreien Säuren.

Mit Zinkstaub und Eisessig gekocht gibt dieses Bromid die ursprüngliche Dihydrophtalsäure.

Dihydrobromid der Dihydrophtalsäure.

Da die beste Methode, um die Hydrophtalsäuren zu characterisiren, die Bromwasserstoffaddition ist, habe ich diese Dihydrophtalsäure mit bei 0° gesättigter wässeriger Bromwasserstoffsäure im Wasserbade erhitzt. Nach zehn Stunden ist keine Dihydrosäure mehr vorhanden, Kaliumpermanganat bleibt unverändert.

Die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt gibt nach dem Erkalten ziemlich viele Krystalle, die sich leicht durch Krystallisiren aus Wasser reinigen lassen. Sie bilden schöne Blättchen, die bei 215° schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.2044 g Substanz mit Kalk verbrannt erforderten 12.40 cbcm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4Br_2$:	Gefunden:
Br 48.48	48.53 pCt.

Wenn man diese Säure in Wasser stehen und sehr langsam krystallisiren lässt, bilden sich grössere Krystalle, die ein Molekül Wasser enthalten. Diese Säure schmilzt dann bei 200°.

Die Analyse hat folgende Zahlen gegeben:

0.2048 g Substanz mit Kalk verbrannt erforderten 11.75 cbcm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4Br_2 + H_2O$:	Gefunden:
Br 45.97	45.89 pCt.

Eine Wasserbestimmung der grösseren Krystalle hat folgende Zahlen gegeben:

0.2018 g Substanz bei 110° während sechs Stunden getrocknet verloren 0.0105 g Wasser.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4Br_2 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O 5.17	5.20 pCt.

Diese Zahlen zeigen, dass die Dihydrophtalsäure zwei Moleküle Bromwasserstoff addirt, welches Additionsprodukt mit einem Molekül Wasser krystallisiren kann. Diese Säure ist, in Soda gelöst, gegen Permanganat ziemlich beständig.

Reducirt man dieses Dihydrobromid mit Zinkstaub und Eisessig, so bekommt man Hexahydrophtalsäure.

Salze der Dihydrophtalsäure.

Es blieb zu studiren, ob diese Säure wirklich die Dihydrophtalsäure von Graebe und Born war. Der Schmelzpunkt meiner Säure liegt höher als derjenige ihrer Säure; aber wie schon gesagt, bei solchen Säuren, die fähig sind, Anhydride zu bilden oder die sich leicht zersetzen, bekommt man sehr verschiedene Schmelzpunkte. Ich brauche nur an die Unterschiede, die schon für Phtalsäure vorhanden sind, zu erinnern.

Es blieb somit das Verhalten der Säure in ihren Salzen zu studiren. Ich habe ziemlich grosse Aehnlichkeiten gefunden, aber auch bedeutende Verschiedenheiten.

Ich werde zuerst meine Resultate angeben und dann in jedem einzelnen Fall, in welchem die Säure von Graebe und Born ein anders Verhalten zeigt, die Unterschiede hervorheben.

Gegen die Lösungen der Alkali- und Erdalkalisalze verhält sich meine Dihydrophtalsäure wie Graebe und Born es für ihre Säure angeben. Es bildet sich in verdünnter Lösung kein Niederschlag; beim Erwärmen bewirkt Chlorcalcium allein eine Fällung.

Eisenchlorid gibt in der Lösung eines neutralen Alkalisalzes einen weiss-gelben Niederschlag, der in überschüssigem Eisenchlorid leicht löslich ist.

Mit Kupfersulfat gibt eine neutrale Alkalisalzlösung

einen beim durchfallenden Licht grünen, beim auffallenden Licht blaugrünen Niederschlag. Der Niederschlag ist in überschüssigem Kupfersulfat unlöslich.

Gegen neutrales und basisches essigsaures Blei verhält sich die Säure ganz wie Graebe und Born angeben. Es bilden sich Niederschläge, die in Essigsäure wie in einem Ueberschuss der Reagentien löslich sind.

Die Angaben von Graebe und Born stimmen mit den meinigen bei den Reactionen mit Mercuronitrat und Mercurichlorid überein. Nur habe ich beobachtet, dass der mit Mercuronitrat entstandene Niederschlag sich im Ueberschuss des Reagenses löst und dann nicht mehr oder nur äusserst langsam Quecksilber beim Kochen abscheidet.

Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen reducirt, aber nicht unter Spiegelbildung.

Graebe und Born haben neutrale Alkalisalze ihrer Dihydrophtalsäure darstellen können. Es ist mir nicht gelungen. Jedesmal wenn ich die neutrale Lösung der Alkalisalze über Schwefelsäure stehen liess, bildeten sich zwar Krystalle, welche aber sauer reagirten und saure Salze vorstellten. Die Mutterlauge war stark alkalisch geworden. Das Ammoniumsalz über Aetznatron stehen gelassen, gab ebenfalls das saure Salz. Der grosse Löslichkeitsunterschied zwischen den neutralen und den sauren Salzen erklärt leicht diesen Vorgang. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade bilden sich Krusten, die auch sauer reagiren, und die Flüssigkeit wird alkalisch. Es ist mir nur einmal gelungen ein neutrales Natriumsalz zu bekommen: durch Erwärmen auf dem Wasserbade und fortwährendes Umrühren, um das saure Salz wieder zu lösen. Beim Stehen über Nacht hatte sich dann ein Netz von kleinen Fäden gebildet, die neutral reagirten, aber als

ich das Salz in grösserem Massstabe bereiten wollte, konnte ich es nicht mehr bekommen.

Saures Natriumsalz. Es bilden sich grosse Krystalle beim Erkalten einer nicht zu concentrirten Lösung dieses Salzes. Aus der Mutterlauge hatten sich, nachdem sie einige Tage über Schwefelsäure gestanden, schöne messbare Krystalle gebildet, die wie dicke Blättchen mit schiefen Winkeln aussehen.

Saures Kaliumsalz. Dieses Salz krystallisirt auch beim Erkalten, aber aus der Mutterlauge kann man weniger leicht schöne ausgebildete Krystalle bekommen. Das Salz bildet auch Blättchen mit schiefen Winkeln. Das saure Kaliumsalz scheint schwerer löslich zu sein als das saure Natriumsalz. Diese zwei letzten Salze sind ein wenig in Alkohol löslich.

Neutrales Baryumsalz. Dieses Salz zeigt einen wichtigen Unterschied gegenüber den Angaben von Graebe und Born. Es wurde nach der Vorschrift dieser Forscher bereitet, wie alle anderen Salze. Ich habe gefunden, dass das Salz in heissem Wasser schwerer löslich ist, als in kaltem. Graebe und Born haben das Gegentheil gefunden. Wenn man das Salz durch Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade bereitet, so bekommt man die perlmutterglänzenden Häutchen, die Graebe und Born beschrieben haben. Wenn man aber die Lösung erkalten lässt, dann lösen sich diese Blättchen zum Theil wieder. Wenn man dann die Flüssigkeit filtrirt, so bekommt man eine nicht zu concentrirte Lösung, die beim Erwärmen einen reichlichen Niederschlag abscheidet, der sich aber beim Erkalten und Schütteln wieder vollständig löst. Das Strontiumsalz verhält sich ebenso.

Das beim Erwärmen gebildete Baryumsalz ist wasserfrei.

0.3746 g Substanz gaben beim Glühen 0.2427 g $BaCO_3$.

Berechnet für $C_8H_6O_4Ba$;	Gefunden:
Ba 45.21	45.05 pCt.

Die Löslichkeitsbestimmung hat folgende Zahlen gegeben:

5.31 Theile Salz lösen sich in 100 Theilen kalten Wassers.

1.26 Theile Salz lösen sich in 100 Theilen siedenden Wassers.

Eine Analyse des beim Stehen über Schwefelsäure gebildeten Salzes hat Zahlen gegeben, die für ein Salz mit 4 oder $4^1/_2$ Molekül Wasser stimmen würden. Mangel an Substanz hat nicht erlaubt eine zweite Analyse auszuführen.

Alkohol trübt die wässerige Lösung des Baryumsalzes.

Saures Baryumsalz. Dieses Salz krystallisirt beim Erkalten seiner Lösung in glänzenden Blättchen, die nach dem Trocknen ein glänzendes Pulver bilden. Das saure Baryumsalz ist viel schwieriger löslich in kaltem Wasser als das neutrale Salz.

Neutrales Calciumsalz. Beim Stehen über Schwefelsäure einer sehr verdünnten Lösung des mit Chlorcalcium versetzten Ammoniumsalzes bildet sich ein Gemisch von in Kugeln gruppirten Nadeln und einigen schönen ausgebildeten Prismen. Beim Erwärmen einer verdünnten Lösung bilden sich büschelartig vereinigte Nadeln. Das neutrale Kalksalz ist sehr schwer in Wasser löslich.

Saures Calciumsalz. Dieses Salz krystallisirt leicht aus Wasser beim Erkalten und gibt glänzende Blättchen.

Neutrales Magnesiumsalz. Gibt auch wie das der Säure von Graebe und Born eine amorphe gummiartige Masse beim Stehen der wässerigen Lösung über Schwefelsäure.

Neutrales Bleisalz. Dieses Salz wird durch Fällen einer Dihydrophtalsäurelösung mit essigsaurem Blei erhalten. Man kann deutliche Krystalle erhalten beim freiwilligen Verdunsten einer mit Wasser sehr verdünnten essigsauren Lösung, was Graebe und Born auch bei ihrer Säure beobachtet haben.

Einige der von Graebe und Born erwähnten Zersetzungsprocesse habe ich nicht ausgeführt, weil es sicher war, dass ich ähnliche Zersetzungsproducte bekommen würde. So z. B. das Erhitzen mit Natronkalk, mit concentrirter Schwefelsäure, das Schmelzen mit Kalihydrat u. s. w.

Verhalten der Säure gegen Phosphorpentachlorid.

Das Verhalten gegen Chlorphosphor habe ich untersucht und zwar habe ich, da ich eine Anhydridbildung mit Acetylchlorid nicht leicht ausführen konnte, die Säure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid erhitzt, um möglicherweise so ein Anhydrid zu bekommen.

0.5 g Dihydrophtalsäure wurden mit 0.53 g Chlorphosphor gemischt und dann auf dem Wasserbade erhitzt. Um das gebildete Phosphoroxychlorid wegzujagen, leitete ich trockene Luft über das mässig erhitzte Reactionsproduct. Nach einigen Stunden bemerkte ich eine Sublimation, wobei sich feine Nadeln bildeten. Diese habe ich untersucht und den Schmelzpunkt bei 90° gefunden; nach Behandlung mit Wasser war der Schmelzpunkt 180° geworden. Mit essigsaurem Blei gab diese Säure die Reaction von Phtalsäure, mit Kaliumpermanganat wurde eine geringe Reduction des letzteren beobachtet, was von einer Beimischung von Dihydrophtalsäure herrühren konnte. Benzoësäure habe ich nicht nachweisen können.

Diese Reaction zeigt, dass die Dihydrophtalsäure bei der Einwirkung von Chlorphosphor leicht die addirten zwei Atome Wasserstoff abgibt. In diesem Fall wird wahrscheinlich zuerst das Anhydrid gebildet, welches bei Gegenwart von Chlorphosphor und Phosphoroxychlorid seine zwei Atome Wasserstoff verliert und Phtalsäure gibt.

Einwirkung von Brom in wässeriger Lösung.

Die Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Dihydrophtalsäure hat, wie Graebe und Born angeben, nach dem Erhitzen der gelb gebliebenen Lösung Benzoësäure gegeben. Diese Reaction zeigt mehrere Phasen, da ich noch die Gegenwart von einer Bromsäure beobachten konnte. Die Reaction kann aber complicirt sein, weil die Bromsäure beim Kochen mit Wasser zuerst eine Oxysäure und dann Benzoësäure bilden kann. Diese letzte Säure habe ich durch den Schmelzpunkt nachweisen können. Es war keine Phtalsäure vorhanden, die Säure gab weder mit essigsaurem Blei noch mit Permanganat eine Reaction.

Verhalten der Dihydrophtalsäure beim Erhitzen.

Beim Erhitzen schmilzt die Säure und es sublimirt ein Theil. Es destillirte auch ein Oel, das nicht erstarren wollte. Das Sublimat habe ich untersucht. Es war noch Dihydrosäure, da die Reaction mit essigsaurem Blei keine Phtalsäure nachwies. Die Reaction mit Permanganat zeigte auch, dass man eine reducirte Säure vor sich hatte. Das Reagens wurde reducirt, und nach Behandlung mit schwefliger Säure und Ansäuren mit Schwefelsäure extrahirte Aether nur sehr wenig Phtalsäure, die ich durch die Reaction mit essigsaurem Blei und durch Sublimation nachweisen

konnte. Das Oel mit Wasser gekocht löste sich nicht. Es ist auch sehr schwer in Aether löslich. Ein Theil der Säure verkohlt bei der Reaction.

Methyläther der Dihydrophtalsäure.

Ich habe den Aether bereitet wie Graebe und Born es angegeben, durch Einleiten von trockener Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure. Ich habe dabei keine Kohlensäureentwickelung beobachten können. Einen Theil des Aethers habe ich fractionirt, konnte aber keinen Benzoësäureäther darin nachweisen. Das Thermometer stieg plötzlich von 110 bis 250° und dann destillirte der grösste Theil des Aethers zwischen 250 und 260°.

Die Analyse hat folgende Zahlen ergeben:

Berechnet für $C_6H_6(CO.OCH_3)_2$;		Gefunden:
C	61.22	60.65 pCt.
H	6.12	6.78 „

Diese Zahlen genügen, um zu zeigen, dass der Aether nur eine geringe Zersetzung erleidet. Einen Theil von dem nicht fractionirten Aether und von dem fractionirten habe ich verseift. Beide lieferten wieder die ursprüngliche Säure, nur war diejenige aus dem fractionirten Theil nicht ganz rein und enthielt Spuren von Phtalsäure.

Der Aether scheint also beim Fractioniren unter gewöhnlichem Druck eine geringe Zersetzung zu erleiden, aber es bildet sich kein Benzoësäureäther wie Graebe und Born es für ihre Säure beobachtet haben. Die geringe Zersetzung könnte man vermeiden durch Fractionirung unter vermindertem Druck. Die aus dem Aether durch Verseifung bekommene Säure liess, mit Kaliumpermanganat behandelt, beim Extrahiren mit Aether und Verdunsten einen fast nicht

merkbaren Rückstand. Dies beweist ebenfalls, dass weder Benzoësäureäther noch Phtalsäureäther sich in grösseren Mengen gebildet hatten.

Erhitzen von Dihydrophtalsäure mit Natriumamalgam.

Graebe und Born geben an, dass ihre Säure beim Kochen mit Natriumamalgam verharzt. Die meinige wird weiter reducirt und gibt unter gewissen Bedingungen eine schön krystallisirte Tetrahydrophtalsäure, welche dann durch längeres Erhitzen in eine andere nicht schön krystallisirende Tetrahydrophtalsäure umgewandelt wird. Letztere ist nichts anderes als die Säure, welche Baeyer durch Erhitzen der Phtalsäure mit Natriumamalgam bekommen hat, nur ist die aus der Dihydrophtalsäure dargestellte Säure reiner.

Die Dihydrophtalsäure, mit Natriumamalgam mehrere Tage in der Kälte behandelt, wird sehr langsam weiter reducirt und gibt wahrscheinlich dieselbe Tetrahydrosäure wie in der Wärme, aber da sich in diesem Fall ein Gemisch bildet, habe ich die Reaction nicht weiter studirt. Nach vierzehn Tagen und nach Verbrauch von viel Natriumamalgam schien immer noch Dihydrophtalsäure neben einer anderen Substanz vorhanden zu sein. Beim Durchleiten von Kohlensäure wird Dihydrophtalsäure von Natriumamalgam nicht weiter reducirt. So erklärt sich die Wirkung von Kohlensäure bei der Reduction von Phtalsäure.

Verhalten der Dihydrophtalsäure beim Kochen mit concentrirter Salzsäure und concentrirter Natronlauge.

Erhitzt man die Dihydrophtalsäure mit concentrirter Salzsäure im Wasserbade in offenem Gefäss,

so kann keine Umlagerung beobachtet werden, ebensowenig wird sie durch Kochen mit concentrirter Natronlauge verändert.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Wasserbade im zugeschmolzenen Rohr tritt aber eine Veränderung ein. Nach dem Erkalten hatten sich undeutliche Krystalle gebildet, die nicht mehr wie die ursprüngliche Säure aussahen. Diese Krystalle haben sich aber als chlorhaltig erwiesen. Aus der Mutterlauge habe ich ein chlorhaltiges Oel extrahiren können, was zeigt, dass der Process kein glatter ist. Es hatte sich wahrscheinlich ein Monohydrochlorid gebildet, was jedoch auffallend ist, wenn man bedenkt, wie schwer Salzsäure sich gewöhnlich addirt. Diese chlorhaltige Säure wird durch Kaliumpermanganat vollständig zerstört, verhält sich also wie eine ungesättigte Säure. Ob neben der chlorhaltigen Säure noch ein Umwandlungsproduct der Dihydrosäure sich gebildet hat, konnte ich bis jetzt nicht entscheiden. Es konnte die Bildung weder von Phtalsäure noch von Benzoësäure constatirt werden. Unter diesen Bedingungen hätte sich sehr wahrscheinlich die Säure von Graebe und Born zersetzt, da sie schon beim Aetherificiren mit Salzsäure Benzoësäure liefert.

Wenn man meine Dihydrophtalsäure mit derjenigen von Graebe und Born vergleicht, kann man neben kleinen unbedeutenden Verschiedenheiten zwei oder drei gar nicht übereinstimmende Thatsachen beobachten. Unter den letzteren ist besonders die Aetherbildung, die weitere Reduction der Dihydrophtalsäure und das Verhalten der Dihydrophtalsäure beim Erhitzen zu erwähnen.

Bei der Aetherbildung haben Graebe und Born gefunden, dass ihre Säure Benzoësäureäther liefert;

ich habe keine Benzoësäure in dem verseiften Aether beobachten können. Graebe und Born haben ihre Dihydrophthalsäure nicht weiter reduciren können wegen Verharzung der Säure. Meine Dihydrosäure lässt sich leicht zu einer Tetrahydrosäure reduciren und ich habe keine Verharzung beobachtet. Beim Schmelzen der Säure von Graebe und Born zersetzt sich dieselbe zu Phtalsäure und Wasserstoff. Meine Säure giebt bei dieser Behandlung nur sehr wenig Phtalsäure und zum grossen Theil ein in Aether unlösliches Oel.

Da die Säure von Graebe und Born für meinen Zweck keine einladende Eigenschaften besitzt, habe ich sie nicht länger gesucht und so lasse ich dahingestellt, ob diese Säure eine von meiner Dihydrophtalsäure verschiedene Säure oder ein Gemisch von Hydrophtalsäure war.

Es ist noch hervorzuheben, dass die Hydrophtalsäure Mizerski's (Ber. 4, 558), die beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 240 bis 250° Hexahydrophtalsäure gab, sehr unwahrscheinlich die Säure von Graebe und Born sein konnte, sonst hätte Mizersky hauptsächlich Benzoësäure bekommen müssen. Wenn die Säure von Graebe und Born nicht mit Salzsäure in alkoholischer Lösung bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur ätherificirt werden kann, ist es kaum denkbar, dass sie eine so hohe Temperatur wie oben angegeben ohne Zersetzung hätte ertragen können.

Tetrahydrophtalsäuren.

Ich habe beobachtet, dass man bei der Darstellung der Tetrahydrophtalsäuren durch Wechseln der Bedingungen ganz verschiedene Resultate bekommen kann, und da die Bereitung und Reinigung der verschiedenen gebildeten Säuren ziemlich schwer und complicirt ist, halte ich es für zweckmässig, eine ausführliche Einleitung und jetzt schon einen Ueberblick über diese verschiedenen Säuren zu geben. Die Einzelheiten werde ich dann im folgenden Kapitel anführen.

Man kann nach drei verschiedenen Methoden die Tetrahydrophtalsäuren bereiten:

1) Aus Phtalsäureanhydrid durch Reduction mit Natriumamalgam nach der Neutralisation mit kohlensaurem Natron.

2) Aus Phtalsäureanhydrid nach der Vorschrift von Baeyer für die Tetrahydroterephtalsäure.

3) Durch Reduction von Dihydrophtalsäure.

Da die Methode von Baeyer von der ersten sich nur durch die Ersetzung von kohlensaurem Natron durch Natronlauge unterscheidet, muss ich zuerst erklären, warum ich jede für sich studiren musste.

Als ich dieses Studium anfing und als ich noch glaubte, dass die Dihydrophtalsäure bei der Reduction in der Wärme sich bildete, habe ich beobachten können, dass Phtalsäure erst nach zwei und einer halben Stunde nach dem Verbrauch von ungefähr 250 g. Natriumamalgam ganz verschwunden war. Später als ich die Wichtigkeit der Neutralisation mit kohlensaurem Natron bei der Reduction der Phtalsäure zu Dihydrosäure be-

obachtete, löste ich auch bei der Reduction in der Wärme das Phtalsäureanhydrid mit der berechneten Menge kohlensaurem Natron in Wasser. Mit Erstaunen sah ich, dass jetzt mit viel weniger Natriumamalgam, ungefähr 100 g und schon nach einer halben Stunde die Reduction fertig war. Zuerst glaubte ich, dass vielleicht der Ueberschuss von Natronlauge, welchen ich immer bei der Lösung des Phtalsäureanhydrids zusetzte, die Reduction schwieriger machte. Ich neutralisirte dann genau mit Natronlauge; aber auch in diesem Fall ging die Reduction viel langsamer vor sich als mit kohlensaurem Natron. Diese Thatsache war für mich anfangs unerklärbar und jetzt noch, da ich nicht Zeit hatte, diesen Gegenstand zu studiren, kann ich nur Vermuthungen aussprechen. Ich habe Phtalsäureanhydrid mit concentrirter Natronlauge neutralisirt und dann die Phtalsäure mit Salzsäure wieder frei gemacht, abfiltrirt und umkrystallisirt. Diese Säure mit der berechneten Menge von kohlensaurem Natron neutralisirt liess sich wie direct mit kohlensaurem Natron neutralisirtes Phtalsäureanhydrid reduciren, was auch zu erwarten war. Die schwierige Reduction bei Neutralisation mit Natronlauge kommt dann wahrscheinlich von der Gegenwart einer Verunreinigung der Natronlauge. Eine Reduction mit reiner Natronlauge wird es wahrscheinlich beweisen.

Bei der Reduction von Phtalsäure in der Kälte habe ich dieselbe Thatsache beobachten können. Es ist aber eigenthümlich, dass bei der Reduction der Terephtalsäure die Natronlauge nicht auch dieselbe Wirkung hat. Terephtalsäure mit Natronlauge neutralisirt, ist in der Kälte nach ungefähr sechs Stunden vollständig reducirt, während Phtalsäure, wenn man keinen Kohlensäurestrom durchleitet, erst nach fünfzehn bis zwanzig Tagen und selbst dann nicht voll-

ständig reducirt wird. Wenn man einen grossen Ueberschuss von Natronlauge braucht, um das Phtalsäureanhydrid in Lösung zu bringen, wird Phtalsäure auch nach vierzehn Tagen nur wenig reducirt.

Diese Wirkung von Natronlauge erklärt, warum anfangs die Reduction in der Wärme so schwer erschien. Wie das genauere Studium dieser Reaction gezeigt hat, ist es ebenfalls die lange Wirkung der Natronlauge, dass die Producte, die man nach zwei und einer halben Stunde bekommt, andere sind, als diejenigen nach einer halben Stunde. Da diese verschiedenen Producte aber Tetrahydrosäuren sind, liess sich vermuthen, dass man mit Säuren zu thun hatte, welche eine Umwandlung erleiden können. Die Erfahrung hat diese Vermuthung bestätigt.

I. Reduction der Phtalsäure nach Neutralisation des Phtalsäureanhydrids mit kohlensaurem Natron.

Nach einer halben Stunde und nach dem Verbrauch von ungefähr 100 g Natriumamalgam hat sich schon ein Gemisch gebildet von wenigstens drei Tetrahydrophtalsäuren neben ein wenig Dihydrosäure und noch Spuren von Phtalsäure.

Die Kalksalze habe ich zur Trennung benutzt und als Controlle das Verhalten der Säure gegen Brom.

Wenn man eine fractionirte Fällung der Kalksalze vornimmt, dann bekommt man verschiedene Säuren. Zuerst eine aus Wasser glänzend krystallisirende Säure (α_1), welche schwer rein zu bekommen ist, weil sie sich sehr leicht bei der Reinigung in eine zweite Säure umwandelt (α_2). Diese letzte Säure ist schon nach einer halben Stunde in ziemlich grosser Menge gebildet. Diese zwei Säuren unterscheiden sich leicht durch ihr Verhalten gegen Brom. Die α_1 Säure

gibt nur ölige Producte mit Brom, die α_2 Säure gibt aber ein festes Product.

Eine dritte Tetrahydrophtalsäure (α_3), die man aus den letzten Fractionen der Kalksalze bekommt, bleibt bei der Berührung mit Bromdämpfen weiss, während die anderen rothgelb (α_1) oder gelb (α_4) werden.

Zwischen den ersten und letzten Fractionen bekommt man andere Portionen, aus welchen man schwer reine Producte bekommen kann. Es ist mir aber gelungen, noch eine wie es scheint vierte Tetrahydrosäure zu erhalten, die sich gegen Bromdämpfe etwas anders verhält als die anderen; sie bildet sich aber in nur sehr kleiner Menge. Die Analyse sprach ebenfalls für eine Tetrahydrophtalsäure, aber die Existenz dieser vierten Säure bleibt zweifelhaft; möglicherweise ist sie ein Gemisch von verschiedenen anderen. Da aber diese Säure ein wenig höher als die anderen schmilzt und sehr glänzend krystallisirt, glaube ich sie wenigstens erwähnen zu müssen. Diese vierte Säure, die mir noch zweifelhaft erscheint, werde ich αx nennen.

Nach einer halben Stunde sind also schon drei verschiedene Tetrahydrosäuren gebildet und vielleicht sehr kleine Mengen einer noch zweifelhaften.

II. Tetrahydrophtalsäuren nach der Methode von Baeyer bereitet.

Wenn man das Phtalsäureanhydrid mit Natronlauge neutralisirt und dann während zwei und einer halben Stunde mit 250 g Natriumamalgam erhitzt, bekommt man ebenfalls ein Gemisch, aber nur von zwei verschiedenen Säuren. Die Tetrahydrosäure α_1 ist verschwunden und hat sich vollständig in Tetrahydrosäure α_4 verwandelt. Die Tetrahydrosäure α_3 scheint aber durch Umwandlung zum Theil die Tetrahydrosäure α_2, zum Theil eine andere Tetrahydrosäure zu liefern, welche mit Bromdampf weiss zu bleiben

scheint und die ich vorläufig als α_4 bezeichne. Diese letzte Säure habe ich nicht rein bekommen können. Aus der reinen α_3 Säure habe ich beim Erwärmen mit concentrirter Natronlauge einmal, aber nur in sehr kleinen Mengen, die Säure fast rein bekommen. Als ich mehr auf einmal erhitzte, erhielt ich ein Gemisch von Tetrahydrosäure α_2 und α_4. Es kann vielleicht an der Concentration der Natronlauge liegen. Alle diese Säuren scheinen durch Erhitzen mit Natronlauge oder concentrirter Salzsäure sich allmählich in die Tetrahydrosäure α_2 umzuwandeln, welche die beständigste zu sein scheint.

III. Reduction der Dihydrophtalsäure zu Tetrahydrophtalsäure.

Diese dritte Methode besteht in der Reduction von Dihydrosäure. Es ist das beste Mittel, um reine α_1-Tetrahydrosäure zu bekommen und diese Methode werde ich zuerst angeben, da sie leicht eine reine Säure lieferte.

Tetrahydrophtalsäure α_1.

Diese Tetrahydrosäure ist ziemlich schwer zu bekommen, da sie nur ein Zwischenproduct ist. Wenn man nicht lange genug reducirt, enthält sie noch Dihydrophtalsäure, von der sie durch Krystallisation nicht getrennt werden kann; und da die Salze sehr ähnliche Eigenschaften besitzen, so wird die Trennung fast unmöglich. Wenn man anderseits zu lang reducirt, so bekommt man ein Gemisch von der α_1-Tetrahydrosäure und ihrem Umwandlungsproduct, der α_2-Tetrahydrosäure. Die richtigen Bedingungen habe ich nach einigen Versuchen gefunden.

Man wägt 5 g von der reinen Dihydrophtalsäure ab, löst sie mit 8.5 g krystallisirter Soda in 35 g

Wasser, setzt 80 g dreiprocentiges Natriumamalgam hinzu und kocht unter starkem Sieden auf einem Sandbad in einem Rundkolben von 250 cc Inhalt am Rückflusskühler während einer halben Stunde. Es bleiben vielleicht noch Spuren von Dihydrophtalsäure unverändert und es wird ein wenig α_2-Tetrahydrosäure gebildet, aber durch zwei oder drei Krystallisationen kann man die Säure rein bekommen. Die alkalische Flüssigkeit wird, wie schon für Dihydrophtalsäure angegeben, nach dem Erkalten mit concentrirter Salzsäure neutralisirt, filtrirt und dann angesäuert. Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt und wäscht mit wenig Wasser, saugt mit der Saugpumpe ab und krystallisirt die Säure aus Wasser um. Wenn die Säure schon das erste Mal glänzende Krystalle bildet, braucht man sie nur noch einmal zu krystallisiren, um eine reine Säure zu bekommen. Wenn die Säure trüb aussieht, muss man sie umkrystallisiren, bis sie ganz glänzend wird. Wenn es nicht gelingt, muss man sie in die Kalksalze überführen, wie dies im Folgenden zur Trennung von α_1- und α_2-Tetrahydrosäure angegeben wird.

Leider geht die Reduction nicht immer normal. Am Anfang, sogleich nach dem Zusatz von Natriumamalgam, fängt die Flüssigkeit zu schäumen an; oft hört es nach einigen Minuten auf, dann ist es gut und man kann stark erhitzen. Manchmal aber will dieses Schäumen gar nicht aufhören und dann ist es unmöglich die Säure α_1 zu bekommen. In diesem Fall muss man nach einer halben Stunde noch ungefähr 80 g Natriumamalgam zusetzen und dann erhitzt man, bis man ausschliesslich Tetrahydrosäure α_1 in der Lösung hat; eine bis anderthalb Stunden genügt gewöhnlich. Dieses Schäumen scheint nicht ganz unvermeidlich zu sein, aber einige Beobachtungen

lassen mich glauben, dass es öfters vorkommt, wenn man das Quecksilber schon oft zur Reduction gebraucht hat, ohne es zu reinigen. Eine kalte Digestion des Quecksilbers mit Salzsäure würde dann genügen, um das Schäumen zu verhindern.

Die reine α_1-Tetrahydrophtalsäure schmilzt bei 205° (Phtalsäure 198°). Sie löst sich leichter in Wasser als die Dihydrophtalsäure und schwerer als die α_2-Tetrahydrophtalsäure.

100 Theile Wasser von ungefähr 20° lösen 0.64 Theile α_2-Tetrahydrophtalsäure oder 1 Theil Säure verlangt 156.26 Theile Wasser zur Lösung.

Die α_1-Säure löst sich leicht in Aethylalkohol, Methylalkohol und Aceton, ein wenig leichter in Aether, als die Dihydrophtalsäure, schwerer in Chloroform und gar nicht in Benzol.

Die Analyse hat folgende Zahlen gegeben:

0.1933 g Substanz gaben 0.398 g CO_2 und 0.1037 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4$:		Gefunden:
C	56.47	56.15 pCt.
H	5.88	5.95 „

Herr Dr. Muthmann theilt mir über diese Säure Folgendes mit:

„α_1-Tetrahydrophtalsäure: Krystalle aus Wasser. Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.39722 : 1 : 1.4109; \beta = 85^0\,50'$$

Tafeln nach der Symetrieebene. Ausserdem wurden noch folgende Flächen beobachtet: $\{100\} \infty P\infty$; $\{011\}$ $P\infty$; $\{110\} \infty P$; $\{\bar{2}11\} + P^1/_2$, $\{\bar{4}11\} + P^1/_4$. Die letzteren drei Formen untergeordnet.

Die optische Axenebene steht auf der Symmetrieebene senkrecht, geht durch den spitzen Winkel der krystallographischen Axen a und c und bildet mit dem Orthopinakoïd einen Winkel von etwa 62°.“

Die α_1-Tetrahydrophtalsäure wird wie auch die anderen Tetrahydrosäuren durch Kaliumpermanganat vollständig zerstört.

Hydrobromid der α_1-Tetrahydrophtalsäure.

Ungefähr 3 g der α_1-Tetrahydrosäure wurden mit bei 0° gesättigter wässeriger Bromwasserstoffsäure zehn Stunden im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit klar; eine kleine mit kohlensaurem Natron neutralisirte Probe entfärbte nicht Permanganat. Nach Verdünnung mit dem halben Volum Wasser blieb die Flüssigkeit auch noch klar. Es wurde dann ziemlich viel Wasser zugesetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein Syrup, der nach längerem Stehen nicht krystallisiren wollte. Nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser fingen nach einiger Zeit Krystalle sich zu bilden an. Diese Krystalle mit Filtrirpapier getrocknet schmelzen gegen 140° und sind sehr leicht in Wasser löslich.

Eine Brombestimmung gab folgende Zahlen:

0.1928 g Substanz mit Kalk verbrannt gaben 0.1421 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_{11}O_4Br$:	Gefunden:
Br 31.87	31.35 pCt.

Mit Zinkstaub und Eisessig behandelt gab dieses Tetrahydrosäurehydrobromid, wie zu erwarten war, Hexahydrophtalsäure, durch Schmelzpunkt, Krystallform und Verhalten gegen Permanganat erkennbar.

Dieses Tetrahydrosäurehydrobromid stellt wahrscheinlich keine reine Säure dar, da eine Umwandlung der unbeständigen α_1-Tetrahydrosäure schon vor der Addition von Bromwasserstoff zum Theil stattfinden kann. Das Additionsproduct der umgewandelten Säure

schmilzt aber viel höher; dies zeigt, dass Bromwasserstoff sich schon vor der Umwandlung addirt. Die Brombestimmung bleibt aber wichtig, weil sie beweist, dass die ursprüngliche Säure eine Tetrahydrosäure ist.

α_1-Tetrahydrophtalsäuredibromid.

Die α_1-Tetrahydrosäure wurde mit Bromdampf behandelt unter denselben Bedingungen, welche schon bei der Dihydrophtalsäure angegeben sind.

Auf jedem Uhrglas waren ungefähr 0.3 g bis 0.5 g Säure. Nach fünfzig Stunden ist die Addition vollendet. Das Gewicht des Additionsproducts betrug dann etwas mehr als das Doppelte der angewandten Menge: 0.305 g Substanz addirten 0.385 g Brom: dies entspricht 55.7 pCt. anstatt 48.48 pCt. Brom. Da aber die Masse nach der Addition ziemlich stark rothgelb gefärbt ist, so kann man annehmen, dass das überschüssige Brom mechanisch mit der Bromverbindung gemischt ist. Das Reactionsproduct mit wässeriger schwefliger Säure entfärbt löst sich in heissem Wasser, scheidet sich aber beim Erkalten ölig aus. Es ist aber wahrscheinlich, dass man die Säure auch aus einem passenden Lösungsmittel krystallisirt bekommen kann. Da mir dies nicht gelang, habe ich die Säure nicht analysirt. Ich habe eine Erwähnung von dieser Säure machen wollen, da diese Behandlung mit Bromdampf von grosser Bedeutung für die Trennung und Controlle der verschiedenen Tetrahydrosäuren gewesen ist.

Da ich diese α_1-Tetrahydrophtalsäure nicht in grossen Mengen in der Hand gehabt habe, habe ich noch nicht die Salze und Aether studiren können,

und durch ihre leichte Umwandlung werden diese Versuche wahrscheinlich ziemlich erschwert.

Diese α_1-Tetrahydrosäure mit concentrirter Natronlauge oder mit concentrirter Salzsäure erhitzt wandelt sich leicht um. Mit Natronlauge giebt sie die α_2-Tetrahydrosäure. Mit concentrirter Salzsäure im offenen Gefäss auf dem Wasserbade erhitzt wandelt sie sich in einigen Stunden um; das Reactionsproduct habe ich aber noch nicht genau studirt. Es scheint zum grössten Theil α_2-Tetrahydrosäure zu entstehen, aber es kann auch etwas anderes gebildet werden. Vielleicht wird ein wenig Salzsäure addirt wie bei Dihydrosäure.

α_2-Tetrahydrophtalsäure.

Die α_2-Tetrahydrophtalsäure bekommt man sehr leicht und ganz rein durch längeres Kochen von 5 g Dihydrophtalsäure mit 35 g Wasser und 160 g Natriumamalgam. Man setzt zuerst 80 g Natriumamalgam zu und erwärmt zum Sieden am Rückflusskühler. Wenn kein Schäumen eintritt, kann man schon nach einer halben Stunde wieder 80 g Natriumamalgam zusetzen und dann noch eine bis anderthalb Stunden erhitzen. Wenn die Flüssigkeit schäumt, muss man eine Stunde erhitzen, ehe man wieder 80 g Natriumamalgam zusetzt und darnach wieder eine bis anderthalb Stunden kochen.

Man behandelt die Flüssigkeit wie es früher für die α_1-Tetrahydrosäure angegeben ist. Die rohe Säure wird dann zwei- oder dreimal aus Wasser umkrystallisirt.

Die reine α_2-Tetrahydrophtalsäure krystallisirt aus Wasser in trüben Krystallen; unter dem Mikroskop sehen diese Krystalle wie rhombische Blättchen aus, welche gestreift sind. Die Säure schmilzt bei 207° (Phtalsäure 198°).

Die Löslichkeitsbestimmung gab folgende Zahlen: 100 Theile Wasser von 20° lösen 0.78 Theile Säure oder 1 Theil Säure verlangt 128.2 Theile Wasser, um sich zu lösen.

Die Analyse hat folgende Zahlen gegeben:

0.185 g Substanz gaben 0.383 g CO_2 und 0.1018 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4$:		Gefunden:
C	56.47	56.45 pCt.
H	5.88	6.11 „

Die α_2-Tetrahydrophtalsäure löst sich in den verschiedenen Lösungsmitteln in denselben Verhältnissen wie α_1-Tetrahydrophtalsäure. Sie ist vielleicht nur noch leichter löslich in Aethylalkohol, Methylalkohol und Aceton und äusserst wenig in Benzol.

Die α_2-Tetrahydrosäure lässt sich nicht weiter mit Natriumamalgam reduciren. Nach mehreren Stunden Erhitzen konnte man keine Spur von Hexahydrophtalsäure nachweisen.

Ich hatte schon angefangen die Salze und Aether dieser α_2-Tetrahydrosäure zu studiren, als eine Analyse später bewies, dass die benutzte α_2-Tetrahydrosäure noch ein wenig Dihydrophtalsäure enthielt. Im Folgenden wird die Erklärung gegeben werden, wie dies möglich war. Der Schmelzpunkt hatte diesen Irrthum möglich gemacht. Da die Dihydrosäure ziemlich höher schmilzt, so zeigte ein Gemisch von viel α_2-Tetrahydrosäure mit wenig Dihydrosäure auch den Schmelzpunkt 207°. Wegen dieses Umstandes hatte ich noch nicht Gelegenheit die Salze zu studiren. Die Bromverbindungen habe ich aber dargestellt.

α_2-Tetrahydrophtalsäurehydrobromid.

Die α_2-Tetrahydrophtalsäure addirt unter denselben Bedingungen wie die α_1-Tetrahydrophtalsäure ein Molekül Bromwasserstoff. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Syrup, der aber mit wenig Wasser behandelt nicht krystallisiren wollte. Eine Analyse von diesem Syrup gab nach der Methode von Carius 31.04 pCt. Brom anstatt 31.79 pCt. Nach einigen Tagen Stehen hatten sich einige Krystalle gebildet, die gereinigt und zweimal aus Aether krystallisirt den Schmelzpunkt 160° zeigten. Da ich nicht genug von diesen Krystallen bekam, konnte ich keine Brombestimmung von der reinen Bromverbindung machen. Dieses α_2-Tetrahydrophtalsäurehydrobromid wurde nicht vom Permanganat angegriffen. Mit Zinkstaub und Eisessig reducirt gab sie auch die erwartete Hexahydrophtalsäure.

α_2-Tetrahydrophtalsäuredibromid.

Die α_2-Tetrahydrophtalsäure mit Bromdämpfen behandelt, wie es schon oben für die Dihydrophtalsäure und α_1-Tetrahydrosäure angegeben ist, färbt sich gelb; nach fünfzig Stunden ist die Addition fertig. Die Farbe lässt schon die Additionsproducte der α_1- und α_2-Tetrahydrosäure sogleich unterscheiden. Dasjenige der α_1-Säure ist rothgelb, das der α_2 bleibt weissgelb. Die α_2-Säure absorbirt auch ein wenig mehr Brom als die berechnete Menge.

Dieses Additionsproduct mit schwefliger Säure erwärmt löst sich nicht in Wasser und unterscheidet sich dadurch von dem Bromadditionsproduct der α_1-Tetrahydrosäure. Gewöhnlich wurde die rohe Säure mit wenig wässeriger schwefliger Säure erhitzt und

dann Alkohol tropfenweise zugesetzt, bis beim Erwärmen alles in Lösung ging. So bekommt man beim Erkalten schöne Krystalle, die gegen 225° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure bleibt gegen Permanganat sehr lange Zeit beständig.

Die Brombestimmung stimmt für ein Tetrahydrosäuredibromid.

1) 0.1964 g Substanz gaben mit Kalk geglüht 0.2222 g Ag Br.

2) 0.1964 g Substanz gaben mit Kalk geglüht 0.2232 g Ag Br.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4Br_2$:	Gefunden:	
	I	II
Br 48.48	48.14	48.48 pCt.

Diese Säure gibt mit Zinkstaub und Eisessig erhitzt wieder die ursprüngliche α_2-Tetrahydrophtalsäure. Es stimmt dies überein mit dem Verhalten von Säuren mit benachbarten Bromatomen gegen Zinkstaub und Eisessig.

Dieses α_2-Tetrahydrosäuredibromid lieferte mit alkoholischem Kali keine einheitlichen Producte.

Mit Chlorphosphor und dann mit Methylalkohol behandelt gab diese Säure nur flüssige Producte. Chlorphosphor scheint nicht geeignet zu sein zur Darstellung der Aether, nicht nur der bromhaltigen Säuren, sondern auch im Allgemeinen der Hydrophtalsäuren. Es findet immer Gelbfärbung der Säuren statt.

Tetrahydrophtalsäuren erhalten durch Kochen des mit Natronlauge gelösten Phtalsäureanhydrids mit Natriumamalgam während zwei und einer halben Stunde.

Am Anfang dieser Arbeit stellte ich die Tetrahydrophtalsäure nach der (Ann. 245, 159) für Tetrahydroterephtalsäure gegebenen Vorschrift dar. Ich ging von Phtalsäureanhydrid aus, löste 5 g desselben

in möglichst wenig Natronlauge, setzte das erste Mal 70 bis 80 g dreiprocentiges Natriumamalgam zu und erhitzte in einem Rundkolben von 250 CC Inhalt am Rückflusskühler so stark wie möglich; ich setzte dann alle halben Stunden wieder grobe Stücke von Natriumamalgam zu, ungefähr 50 g jedesmal. Wenn man so verfährt, ist die Reduction nach zwei oder zwei und einer halbe Stunde beendet; man hat dann gewöhnlich 220 bis 250 g Natriumamalgam gebraucht. Die Reaction mit essigsaurem Blei, wie ich es schon genau bei der Dihydrophtalsäure beschrieben habe, genügt, um das Ende der Reaction zu erkennen.

Da man lange Zeit mit concentrirter Natronlauge erhitzt hat, scheidet sich beim Neutralisiren viel Kieselsäure ab; es ist desshalb manchmal gut, zuerst durch ein Colirtuch zu filtriren; darnach verfährt man ganz wie es schon für Dihydrophtalsäure angegeben worden ist.

Man bekommt eine fast quantitative Ausbeute und nach einer oder zwei Krystallisationen scheint die Säure rein zu sein; sie zeigt annähernd den von Graebe und Born für ihre Dihydrosäure angegebenen Schmelzpunkt und zwar 200°.

Die so bereitete Säure gibt aus Wasser trübe Krystalle. Die Analysen gaben folgende Zahlen:

1) 0.2071 g Substanz gaben 0.4285 g CO_2 und 0.1104 g H_2O.

2) 0.2072 g Substanz gaben 0.4277 g CO_2 und 0.1099 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4$:		Gefunden:	
		I	II
C	56.47	56.39	56.28 pCt.
H	5.88	5.92	5.89 „

Mit concentrirter Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, wie ich es schon

für die Dihydrosäure und Tetrahydrosäure angegeben habe, liefert diese Tetrahydrosäure ein Tetrahydrosäurehydrobromid. Verdünnt man nach dem Erkalten die stark saure Flüssigkeit mit einem Drittel seines Volumens Wasser und lässt dann einige Stunden in kaltem Raum stehen, so bilden sich Krystalle, die man auf Glaswolle filtriren kann. Die stark mit Wasser verdünnte Flüssigkeit extrahirt man mit Aether mit der Vorsicht, dass man das erste gewöhnlich gefärbte Aetherextract nicht mit den folgenden mischt. Aus diesen letzten bekommt man einen dicken Syrup, der gewöhnlich nach einigem Stehen krystallisirt. Um die Säure zu reinigen, presst man die Krystalle, sowohl die, welche direct aus der sauren Flüssigkeit krystallisirt haben, wie auch die zuletzt erhaltenen, zwischen Filtrirpapier ab und lässt sie dann mehrmals aus Aether krystallisiren. Da sich nur wenig Krystalle aus der sauren Lösung abscheiden, so ist es am besten, wenn man mit wenig Substanz arbeitet, sogleich viel Wasser zuzusetzen und dann die ganze Masse mit Aether zu extrahiren.

So bekommt man Krystalle, die bei 185° schmelzen.

Die Brombestimmung hat folgende Zahlen gegeben:

0.1997 g Substanz gaben beim Glühen mit Kalk 0.1488 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_{11}O_4Br$:	Gefunden:
Br 31.87	32.01 pCt.

Dieses Tetrahydrophtalsäurehydrobromid unterscheidet sich von dem α_1- und α_2-Tetrahydrosäurehydrobromid zuerst durch seinen höheren Schmelzpunkt und dann durch seine Löslichkeit in Wasser: die letzteren sind leichter löslich. Diese Säure unterscheidet sich auch dadurch, dass sie aus dem Syrup

ohne Zusatz von Wasser krystallisirt, die anderen erst nach dem Zusetzen von ein wenig Wasser.

Diese Tetrahydrophtalsäure, erhalten nach zwei und einer halben Stunden Erhitzen mit Natriumamalgam, gibt mit Brom behandelt dasselbe Tetrahydrosäuredibromid wie α_2-Tetrahydrosäure. Bei der Addition aber wird nicht so viel Brom absorbirt wie bei dieser letzteren Säure. Die Menge addirten Broms bleibt immer unter der berechneten Menge. Dieses Verhalten gegen Brom lässt schon vermuthen, dass man mit einem Gemisch zu thun hat. Dass man dasselbe Dibromid bekommt, ist leicht zu verstehen. Wenn nämlich neben der α_2-Tetrahydrophtalsäure eine andere Säure vorhanden ist, die nicht Brom unter diesen Bedingungen addirt, geht sie bei dem Kochen des Dibromids mit Wasser in Lösung, und das fast unlösliche Dibromid bleibt rein zurück.

Dass man aus dieser Tetrahydrosäure ein anderes Hydrobromid bekommt als aus der α_2-Tetrahydrosäure, würde auch durch die Gegenwart der noch unbekannten α_4-Tetrahydrophtalsäure erklärt. Dieses schwerer lösliche bei 185° schmelzende Hydrobromid wäre dann ein Derivat dieser Säure.

Eine andere Thatsache spricht auch für die Existenz dieser α_4-Tetrahydrosäure: es ist das verschiedene Verhalten des Aethers der α_2-Tetrahydrosäure und desjenigen unserer jetzt besprochenen Säure.

Diese Aether wurden durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säuren bereitet. Die α_2-Tetrahydrophtalsäure gab einen Methyläther, der keine krystallisirten Verbindungen mit Brom lieferte. Die andere Säure gab dagegen einen Methyl- und Aethyläther, welche mit Brom sehr leicht krystallisirte Verbindungen bildeten.

Der Methyläther siedet zum grössten Theil bei 248°. Es wurde analysirt.

0.2015 g Substanz gaben 0.4467 g CO_2 und 0.1261 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_4(CH_3)_2$:		Gefunden:
C	60.6	60.46 pCt.
H	7.07	6.95 „

Der Aethyläther hatte keinen genauen Siedepunkt: der grösste Theil ging zwischen 260 und 265° über.

0.2445 g Substanz gaben 0.5711 g CO_2 und 0.1722 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_4(C_2H_5)_2$:		Gefunden:
C	63.74	63.70 pCt.
H	7.96	7.82 „

Die für Wasserstoff zu niedrig gefundenen Zahlen zeigen, dass bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck eine geringe Zersetzung stattfindet.

Diese zwei Aether mit Brom behandelt gaben sehr leicht schön krystallisirende Verbindungen.

Zu dem in Chloroform gelösten Aether habe ich Brom in Ueberschuss zugesetzt und dann stehen gelassen. Beim Behandeln mit schwefliger Säure haben sich sogleich Krystalle gebildet, die nach zwei oder drei Krystallisationen aus Aether und Abpressen zwischen Filtrirpapier rein waren. In reinem Zustand krystallisirt das Additionsproduct aus Aether in schön ausgebildeten Krystallen.

Das Aethylätherdibromid schmilzt bei 69°. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.2186 g Substanz mit Kalk geglüht gaben 0.2136 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_8O_4Br_2(C_2H_5)_2$:		Gefunden:
Br	41.35	41.57 pCt.

Das Dibromid des Methyläthers schmilzt bei 74°. Eine Analyse gab keine genaue Resultate. Nach dem

Glühen mit Kalk fand ich 45.55 pCt. anstatt 44.69 pCt. Brom. Wegen Mangels an Substanz konnte ich keine zweite Analyse ausführen.

Ausser den Krystallen erhielt ich immer bei der Krystallisation aus Aether eine grosse Menge Oel. Am Anfang glaubte ich mit dem unveränderten Aether zu thun zu haben, was aber nicht der Fall ist. Nach einer zweiten Behandlung mit Brom konnte ich keine Krystalle mehr bekommen. Es sind also zwei verschiedene Substanzen entstanden und die Krystalle sind nur aus einer kleinen Portion des Aethers gebildet. Das Oel ist dann wahrscheinlich ein öliger Dibromäther, ein Derivat der α_2-Tetrahydrosäure. Die krystallisirten Dibromäther sind demnach sehr wahrscheinlich Derivate der noch nicht in reinem Zustand erhaltenen α_1-Tetrahydrosäure.

Ich hatte schon beobachtet, dass verschiedene, aus der Mutterlauge der Tetrahydrosäure auskrystallisirte Theile etwas anders unter dem Mikroskop aussahen und hatte oft schöne wie Würfel aussehende Krystalle beobachtet, welche aber immer mit der α_2-Tetrahydrosäure gemischt waren. Ich habe vergebens versucht eine Trennung von diesem Säuregemisch zu bewirken; auch aus dem Waschwasser des α_2-Tetrahydrosäuredibromids konnte ich keine reine Säure isoliren. Ich bin jedoch zu der Ueberzeugung gekommen, dass die nach der Methode von Baeyer bereitete Tetrahydrosäure, also durch Erhitzen von Phtalsäure mit Natriumamalgam während zwei und einer halben Stunde, ein Gemisch von der α_2-Tetrahydrophtalsäure und einer anderen Tetrahydrosäure ist, welche letztere schön krystallisirte Derivate gibt. Das bei 185° schmelzende Hydrobromid und die schön krystallisirten Bromäther würden dann die Derivate dieser noch unbekannten α_1-Tetrahydrophtalsäure sein.

Da ich also direkt die Trennung dieser zwei Säuren nicht ausführen konnte, versuchte ich durch Wechseln der Bedingungen etwas mehr von der unbekannten α_4-Tetrahydrosäure zu bilden. Diese Versuche haben mich zwar nicht zum Ziel geführt, aber, wie man im folgenden Kapitel sehen wird, haben sie mir Gelegenheit gegeben, das Verhalten von einigen dieser Tetrahydrosäuren beim Erhitzen mit concentrirter Natronlauge und concentrirter Salzsäure zu studiren, was von grosser Wichtigkeit ist.

Tetrahydrophtalsäuren erhalten durch Kochen des mit kohlensaurem Natrium neutralisirten Phtalsäureanhydrid mit Natriumamalgam während einer halben Stunde.

α_2-Tetrahydrophtalsäure und α_3-Tetrahydrophtalsäure.

Als ich sah, dass die Reduction der Phtalsäure zu Dihydrophtalsäure in der Kälte bei der Neutralisation mit kohlensaurem Natron leichter vor sich ging als bei der Neutralisation mit Natronlauge, ersetzte ich auch letztere durch kohlensaures Natron bei der Reduction in der Wärme.

Ich löste 5 g Phtalsäureanhydrid mit der berechneten Menge krystallisirter Soda in 35 g Wasser und erwärmte in einem Rundkolben am Rückflusskühler mit Natriumamalgam. Das erste Mal war ich sehr überrascht, als ich beobachtete, dass nach einer halben Stunde die Phtalsäure schon ganz verschwunden war. Die Reduction geht am schnellsten, wenn man 90 g dreiprocentiges Natriumamalgam auf einmal zusetzt und die Flüssigkeit dreissig bis fünfunddreissig Minuten in starkem Sieden erhält. Die Flüssigkeit schäumt fast immer ein wenig am Anfang, aber es dauert meistens nicht lang. Wenn das Schäumen

nicht aufhören will, dann geht die Reduction viel langsamer und man darf diese Theile nicht mit den anderen mischen. Es ist oft in diesem Fall nöthig noch Natriumamalgam zuzusetzen und manchmal eine Stunde oder noch länger zu erhitzen.

Die Reduction ist vollendet, wenn man sich mit essigsaurem Blei überzeugt hat, dass keine Phtalsäure mehr vorhanden ist.

Wenn die Reduction normal vor sich gegangen ist, bekommt man nach einer halben Stunde ein Gemisch von verschiedenen Tetrahydrosäuren mit einer Spur von Phtalsäure und ein wenig Dihydrosäure. Durch einfache Krystallisation kann man diese Säuren nicht trennen. Nach mehreren Versuchen habe ich die Kalksalze zur Trennung benutzt.

Man löst 10 g rohe Säure mit Wasser und Ammoniak und verdünnt auf ungefähr 600 bis 650 CC. und setzt dann einen grossen Ueberschuss von concentrirter Chlorcalciumlösung zu. Durch Schütteln bildet sich meistens ein Niederschlag; wenn sich keiner bildet, erwärmt man sehr gelinde auf dem Wasserbade, bis eine Trübung anfängt, dann schüttelt man und lässt einen bis zwei Tage stehen. Der abfiltrirte Niederschlag mit Salzsäure behandelt gibt fast reine α_2-Tetrahydrophtalsäure, deren Kalksalz am schwierigsten in Wasser löslich ist. Sie enthält aber ein wenig Dihydrophtalsäure, und um sie rein zu bekommen, muss man sie während einer Stunde stark mit Natriumamalgam erhitzen. Für 5 g Säure, welche mit der berechneten Menge kohlensaurem Natron neutralisirt in 25 g Wasser gelöst sind, nimmt man 90 bis 100 g Natriumamalgam.

Das Filtrat vom ersten Kalksalze erwärmt man dann zum Sieden und filtrirt. Dieser zweite Niederschlag gibt fast reine α_1-Tetrahydrophtalsäure, die man

durch Krystallisation reinigen kann, wenn sie nicht zu viel von der α_2-Tetrahydrosäure enthält. Wenn dies der Fall ist, krystallisirt die Säure ganz trüb aus Wasser, und man muss sie noch einmal mit Chlorcalcium behandeln.

Das Filtrat des zweiten Niederschlags wird in einer Schale weiter abgedampft und die verschiedenen Portionen mit Brom controlirt. Man bekommt aus dem beim Abdampfen zuerst gebildeten Niederschlag die α_x-Tetrahydrosäure, die im Bromdampf braun und flüssig wird. Wenn man noch weiter abdampft, bekommt man Kalksalze, welche mit Salzsäure behandelt die rohe α_3-Tetrahydrosäure liefern, die man durch Krystallisation reinigen kann. Die α_3-Tetrahydrosäure bleibt in Berührung mit Bromdämpfen weiss und scheint Brom nicht zu addiren.

α_x-Tetrahydrophtalsäure.

Diese Säure könnte, wie ich es früher gesagt habe, ein Gemisch von verschiedenen anderen Hydrophtalsäuren sein. Diese Säuren nämlich krystallisiren leicht zusammen und geben oft schön ausgebildete Mischkrystalle; ich halte es für möglich, dass die Säure ein solches Gemenge von α_1-Tetrahydrosäure und Dihydrophtalsäure sei. Das eigenthümliche Verhalten gegen Brom spricht aber dagegen. Im Bromdampf färbt sich die α_x-Tetrahydrosäure dunkel roth und das Bromadditionsproduct ist halbflüssig; ich habe es nicht zur Krystallisation bringen können.

Aus Wasser krystallisirt die Säure in glänzenden Blättchen, die zwar sehr ähnlich denjenigen der α_1-Tetrahydrophtalsäure sind, aber unter dem Mikroskop sehen die zwei Säuren verschieden aus.

Die α_x-Tetrahydrophtalsäure schmilzt bei 207°. Eine Analyse hat folgende Zahlen gegeben:

0.1757 g Substanz gaben 0.365 g CO_2 und 0.0927 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4$:		Gefunden:
C	56.47	56.65 pCt.
H	5.88	5.85 „

Nach dieser Analyse ist also die Säure nicht rein und enthält ein wenig Dihydrosäure. Es ist also ziemlich wahrscheinlich, dass diese α_x-Tetrahydrophtalsäure keine einheitliche Säure ist.

α_3-Tetrahydrophtalsäure.

Wenn man die letzten Mutterlaugen der Kalksalze abdampft, bis Chlorcalcium zu krystallisiren anfängt, so bildet sich ein Kalksalz, welches nicht einheitlich ist. Es enthält aber besonders das Kalksalz der α_3-Tetrahydrophtalsäure, welches ziemlich leicht in Wasser löslich ist. Die durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure enthält neben Spuren von den anderen Tetrahydrosäuren noch ein wenig Phtalsäure und Dihydrophtalsäure. Durch mehrere Krystallisationen aus heissem Wasser kann man die α_3-Tetrahydrosäure rein bekommen.

Am Wasser krystallisirt die Säure in sehr glänzenden Krystallen. Sie schmilzt bei 204° (Phtalsäure 198°).

Die Analyse hat folgende Zahlen gegeben:

0.1751 g Substanz gaben 0.3632 g CO_2 und 0.0923 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4$:		Gefunden:
C	56.47	56.56 pCt.
H	5.88	5.85 „

Diese Zahlen zeigen, dass die α_3-Tetrahydrosäure wahrscheinlich noch mit Spuren von Dihydrosäure verunreinigt war.

Die Löslichkeitsbestimmung hat folgende Zahlen gegeben:

100 Theile Wasser von 20° lösen 0.75 Theile Säure oder 1 Theil Säure verlangt 133.33 Wasser, um sich zu lösen.

Diese α_3-Tetrahydrosäure scheint viel schwieriger Brom und Bromwasserstoff zu addiren als die anderen Säuren. Unter denselben Bedingungen wie die α_1- und α_2-Tetrahydrosäure mit Bromdampf behandelt, bleibt die Säure weiss und das Gewicht der Säure vermehrt sich kaum; es scheint aber, dass die Säure nicht ganz unverändert im Bromdampf bleibt. Die Säure addirt auch Bromwasserstoff schwieriger. 3 g Säure wurden im zugeschmolzenen Rohr wie die α_1- und α_2-Tetrahydrosäure erhitzt. Es blieb aber nach zehnstündigem Erhitzen ziemlich viel α_3-Tetrahydrosäure unverändert; eine Analyse des Bromwasserstoffproducts konnte deswegen nicht ausgeführt werden. Das unreine Hydrobromid wurde jedoch mit Zinkstaub und Eisessig reducirt und das Reactionsproduct mit Permanganat behandelt, um die noch vorhandene α_3-Tetrahydrosäure zu zerstören. Ich bekam ebenso wie aus den anderen Hydrobromiden reine Hexahydrophtalsäure.

Es bleibt mir nur noch übrig, ein eigenthümliches Verhalten dieser Säuren zu beschreiben. Wenn man 10 g der rohen Tetrahydrosäuren in 600 bis 650 g Wasser mit Ammoniak löst, Chlorcalciumlösung im Ueberschuss zusetzt und dann sogleich zum Sieden erhitzt, bekommt man eine Säure, die aus Wasser trüb krystallisirt. Diese Säure bleibt eigenthümlicher Weise im Bromdampf weiss, sie verhält sich also anders als die α_1- und α_2-Tetrahydrosäure. Die Säure zeigt unter dem Mikroskop kleine Blättchen und sieht

wie eine einheitliche Säure aus. Wenn man aber diese Säure wieder, wie ich es früher für die Trennung der α_1- und α_2-Tetrahydrosäure beschrieben habe, mit Chlorcalcium behandelt, zuerst stehen lässt, filtrirt und dann erst zum Sieden erhitzt, bekommt man die zwei verschiedenen Säuren α_1 und α_2.

Diese Thatsache ist nur erklärbar, wenn man die Bildung einer Molekularverbindung annimmt, welche sich anders gegen Bromdampf verhält als ihre Bestandtheile.

Diese dritte Methode der Bereitung der Tetrahydrophtalsäuren ist nicht für die α_1- und α_2-Tetrahydrosäure zu empfehlen. Sie ist aber wichtig für die Bereitung der α_3-Tetrahydrosäure, die wegen ihres eigenthümlichen Verhaltens gegen Brom und Bromwasserstoff von theoretischem Interesse sein könnte*).

Durch diese Thatsache ist die Existenz der α_x-Tetrahydrophtalsäure auch sehr unwahrscheinlich gemacht. Die verschiedenen Eigenschaften der α_1-Tetrahydrophtalsäure und der α_3-Tetrahydrophtalsäure müssten dann von kleineren Beimischungen der letzteren mit Dihydrophtalsäure herrühren. Es ist aber merkwürdig, dass einmal das Gemisch von den zwei Säuren eine Säure gäbe, die mit Bromdampf flüssig und braun wird, wie die α_x-Tetrahydrosäure, und das andere Mal eine Säure, die gar nicht Brom addirt und weiss bleibt,

*) Herr Dr. Muthmann theilt mir mit, dass die α_1-Tetrahydrophtalsäure und die α_3-Tetrahydrophtalsäure sich durch die krystallographischen Untersuchungen als identisch erwiesen haben. Da ich gegenwärtig keine Zeit habe, diese Säuren weiter zu studiren, muss ich auf eine Erklärung des verschiedenen chemischen Verhalten dieser zwei Säuren verzichten. Herr Dr. Muthmann theilt mir noch mit, dass die untersuchten Krystalle, auch nachdem sie gemessen worden, unter dem Mikroskop ihren verschiedenen Habitus behalten haben.

wie die α_3-Tetrahydrosäure. Ein Beispiel von einem ähnlichen Fall habe ich aber auch beobachtet bei der α_1- und α_2-Tetrahydrosäure wie es oben angegeben ist. Das Verhalten der α_3-Tetrahydrosäuse gegen Bromwasserstoffsäure und gegen concentrirte Natronlauge in der Wärme bleibt immerhin unerklärbar.

Die Existenz der sogenannten α_4-Tetrahydrosäure scheint mir jedoch unzweifelhaft und es wäre denkbar, dass die α_1- oder die α_2-Tetrahydrosäure durch längeres Erwärmen mit einer sehr concentrirten Natronlauge in die α_4-Säure zum Theil übergehen; vielleicht ist für die Umwandlung eine ganz bestimmte Concentration der Natronlauge nöthig. So würde sich dann auch erklären, warum ich ein mal mehr, ein anderes mal viel weniger von der α_4-Säure bekommen habe.

Die krystallographischen Messungen ergaben folgende Zahlen:

	α_1-Säure	α_3-Säure
$(100):(110)$	54° 43′	54° 36′
$(100):(011)$	85° 59′	86° 6′
$(011):(0\bar{1}1)$	43° 20′	43° 13′
$(011):(\bar{2}11)$	28° 21′	28° 25′
$(\bar{2}11):(\bar{4}11)$	19° 44′	19° 55′
$(\bar{2}11):(2\bar{1}1)$	39° 17′	39° 14′
$(411):(\bar{4}\bar{1}1)$	30° 13′	30° 33′

Die optischen Eigenschaften stimmen ebenfalls überein.

Hexahydrophtalsäure.

Die Hexahydrophtalsäure entsteht durch Reduction der verschiedenen Hydrobromide der Di- und Tetrahydrophtalsäuren mit Zinkstaub und Eisessig.

Zur Darstellung dieser Säure löst man das Hydrobromid in Eisessig und setzt von Zeit zu Zeit ein wenig Zinkstaub zu. Für die Ausbeute ist es besser, wenn man am Anfang der Reaction nur sehr wenig oder gar nicht erhitzt. Nach einer Stunde erwärmt man dann auf dem Wasserbade und nach einiger Zeit auf der freien Flamme.

Wenn die Reduction fertig ist, filtrirt man die heisse Flüssigkeit in eine Schale und wäscht den Zinkstaub mehrere Mal mit heissem Wasser aus. Es ist gut, den Zinkstaub einmal mit sehr verdünnter Schwefelsäure zu behandeln. Man dampft dann den Eisessig so weit wie möglich ab, setzt verdünnte Schwefelsäure zu und dampft wieder ab, bis die Flüssigkeit nicht mehr stark nach Essigsäure riecht. Man löst hierauf die Masse in heissem Wasser und filtrirt heiss. Die Hexahydrophtalsäure krystallisirt dann beim Erkalten in schönen langen Blättchen.

Nach ein oder zwei Krystallisationen aus Wasser ist die Säure rein. Sie muss in kohlensaurem Natron gelöst gegen Kaliumpermanganat beständig sein. Gewöhnlich ist die Ausbeute schlecht; ich kann aber über die Ausbeute keine genauen Zahlen geben, da ich immer von rohen Bromsäuren ausging.

Die so erhaltene Hexahydrophtalsäure stimmt in ihren Eigenschaften vollständig überein mit der von Baeyer und Mizerski (Ann. 166, 350., Ber. 4, 558) erhaltenen Säure. Den Schmelzpunkt habe ich höher gefunden als Mizerski angibt. Er fand 207° und

ich 215°. Die Säure schmilzt aber nicht scharf und diese Unterschiede rühren wahrscheinlich von der Art des Erhitzens her. Meine Säure bis 215° erhitzt wurde wieder fest und schmolz dann auch bei 207°.

Die Hexahydrophtalsäure ist gegen Permanganat beständig und sieht täuschend ähnlich der Hexahydroterephtalsäure: man kann sie äusserlich nicht unterscheiden.

Eine Analyse der Hexahydrophtalsäure aus dem α_2-Tetrahydrophtalsäurehydrobromid bereitet gab folgende Zahlen:

0.1941 g Substanz gaben 0.3967 g CO_2 und 0.1236 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	55.81	55.73 pCt.
H	6.97	7.07 „

Herr Dr. Muthmann theilt mir über die Hexahydrophtalsäure Folgendes mit:

„Hexahydrophtalsäure. Krystalle aus Aceton. Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.46245 : 1 : 0.40357; \quad \beta = 81^0\ 21'.$$

Formen: $\{110\}\ \infty P$; $\{111\} - P$; $\{\bar{1}11\} + P$; $\{100\}\ \infty \breve{P}\ \infty$; $\{010\}\ \infty \bar{P}\ \infty$. Prisma und negative Hemipyramide vorherrschend.

Fast ausnahmslos Zwillinge nach dem Orthopinakoïd. Da die Zwillingsgrenze meist unregelmässig verläuft, so muss man dieselbe vor der Messung auf optischem Wege feststellen.“

Die Löslichkeitsbestimmung gab folgendes Resultat:

100 Theile Wasser von 20° lösen 0,23 Theile Säure oder 1 Theil Säure löst sich in 434.78 Theilen Wasser.

Auffallend ist, dass die Löslichkeit der Hydrophtalsäuren mit der Zahl der aufgenommenen Wasser-

stoffatome abnimmt, während dies bei der Terephtalsäure gerade umgekehrt ist So kommt es, dass die beiden Hexahydrosäuren der Para- und Orthoreihe einander sehr ähnlich sind, während die Terephtalsäure und Phtalsäure keine Aehnlichkeiten zeigen.

Das Kalksalz der Hexahydrophtalsäure ist in Wasser sehr schwer löslich und kann mit der Permanganatreaction zur Reinigung der Säure dienen. Es ist ein Mittel zum Beispiel, um sie von Phtalsäure zu trennen, wenn man von phtalsäurehaltigen Hydrophtalsäuren ausgegangen ist.

Anhydrid der Hexahydrophtalsäure.

Das Anhydrid, erhalten durch Einwirkung von Acetylchlorid in gelinder Wärme auf die trockene Säure, krystallisirt aus Aether in schönen langen Nadeln. Es schmilzt bei 140°. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.1546 g Substanz gaben 0.3535 g CO_2 und 0.0907 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{10}O_3$:		Gefunden:
C	62.33	62.36 pCt.
H	6.49	6.51 „

Methyläther der Hexahydrophtalsäure.

Den noch unbekannten Methyläther der Hexahydrophtalsäure habe ich mit Alkohol und Salzsäure bereitet. Er wollte anfangs nicht krystallisiren, erst nach monatelangem Stehen haben sich Krystalle gebildet.

Es schmilzt bei 33°, löst sich ziemlich leicht in Ligroïn und kann wahrscheinlich bei niedriger Temperatur aus diesem Lösungsmittel krystallisirt erhalten

werden. Eine Probe schied sich ölig ab und krystallisirte erst beim Berühren mit einem Krystalle des Aethers.

Die Analyse hat folgende Zahlen gegeben:

0.1889 g Substanz gaben 0.4139 g CO_2 und 0.1378 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4(CH_3)_2$:		Gefunden:
C	60.08	59.75 pCt.
H	8.00	8.10 „

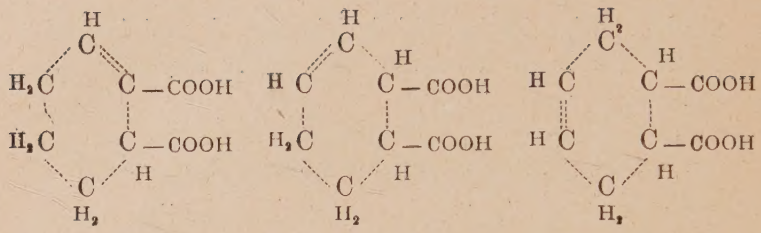
Um eine allgemeine Uebersicht über die Hydrophtalsäuren zu geben, habe ich folgende Tabelle zusammengestellt. Ich habe auch dazu die Phtalsäure aufgenommen, um einen Vergleich zu ermöglichen.

	Schmelzpunkt	100 Theile Wasser lösen bei ungefähr 20 Grad	1 Theil Säure erfordert zur Lösung
Phtalsäure*)	198°	0.59	169.49
Dihydrophtalsäure . . .	215°	0.48	208.33
α_1-Tetrahydrophtalsäure .	205°	0.64	156.25
α_2-Tetrahydrophtalsäure .	207°	0.78	128.2
Hexahydrophtalsäure . .	215°	0.23	434.78

Die beschriebenen Tetrahydrosäuren sind verschieden von der Tetrahydrophtalsäure, welche Baeyer durch Destillation der Isohydropyromellithsäure (Ann. 166. 325) erhalten hat. Da nun diese Säure ihrem ganzen Verhalten nach die doppelte Bindung an den beiden mit Carboxyl verbundenen Kohlenstoffatomen enthält, so folgt daraus, dass für die durch Reduction der Phtalsäuren erhaltenen Säuren folgende Formeln übrig bleiben, vorausgesetzt, dass dieselben doppelte Bindungen enthalten:

---

*) Vergl Seite 12 Anmerkung.



Ueber die Constitution der einzelnen Säuren etwas bestimmtes anzugeben, halte ich nach dem vorliegen-Material noch nicht für möglich.

Dasselbe gilt auch für die Constitution der Dihydrophtalsäure, für welche die Auswahl zwischen vier Formeln übrig bleibt.

Die Entscheidung über diese Fragen wird erst nach der Vollendung der Untersuchung über die Reductionsproducte der Terephtalsäure und der Phtalsäure möglich sein.